

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-101645

⑤ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)4月26日

C 07 C 219/28
229/06
303/227457-4H
7457-4H
8217-4H※

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全11頁)

⑥ 発明の名称 置換酸のフェニルエステルを製造するための改良方法

② 特 願 平2-146392

② 出 願 平2(1990)6月6日

優先権主張 ③ 1989年6月6日 ③ 米国(US) ③ 359,981

⑦ 発 明 者 ハロルド・エドワー アメリカ合衆国、デラウェア州 19808、ウィルミント
ド・ベリス ン、ヒルベイル・サーク 1⑦ 発 明 者 ドナルド・ジョセフ・ アメリカ合衆国、デラウェア州 19803、ウィルミント
デュマス ン、ベイナード・ブールバード 404⑦ 出 願 人 イー・アイ・デュボ アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミントン、マーケ
ン・ドウ・ヌムール・ ット・ストリート 1007
アンド・カンパニー⑦ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外3名
最終頁に続く

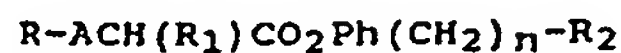
明 細 書

1. 発明の名称

置換酸のフェニルエステルを製造するた
めの改良方法

2. 特許請求の範囲

(1) 次式



ここで、

A は $CO_2(CH(R_1)CO_2)_m$, S, $N(R_4)_2^+$, $P(R_5)_2^+$
または $CON(R_6)$;R は $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、アルコキシ
ル化アルキル、シクロアルキル、アリ
ール又はアルキルアリール;R₁ は H または CH_3 ;R₂ は SO_3M , OSO_3M , CO_2M , 又は $N^+(R_3)_3Q^-$;

n は 0 又は 1 ~ 4 の整数;

m は 0 又は 1 ~ 4 の整数;

M は H、アルカリ金属、アルカリ土類金
属、または $N(R_3)_4^+$;R, 置換基は独立に H または $C_1 \sim C_{20}$

のアルキル;

R, 置換基は独立に H または $C_1 \sim C_{20}$
のアルキル;R, 置換基は独立に $C_1 \sim C_{20}$ のアルキ
ル;R₀ は H または $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル、
アリール又はアルキルアリール;

Q はハロゲン陰イオン

但し、A が $CO_2(CH(R_1)CO_2)_m$ のとき、R₂ は
 SO_3M , OSO_3M または $N^+(R_3)_3Q^-$ である

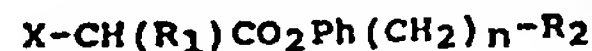
で表される化合物を製造する方法であって、

必要に応じて溶媒の存在下および必要に
応じて相転化触媒の存在下に、次式のフェノール誘導
体を、

次式の酸ハロゲン化物で処理し、



次式のフェニルエステル中間体



を得る第一の段階と、

この中間体を、必要に応じて溶媒の存在下に、
次式の求核剤



但し、XおよびYは独立にClまたはBrであり、 M_1 および M_2 はMとして同じ意味を表す。

で処理する第二の段階とを具備した方法。

(2) 前記フェノール誘導体が、脂肪族もしくは芳香族炭化水素、ハロゲン化された脂肪族もしくは芳香族炭化水素、シクロアルカン、ジアルキルアミド、環状ジアルキルアミド、エーテル、環状エーテル、ポリエーテル、環状ポリエーテル、アルキルニトリル、ジアルキルケトン、過剰の酸ハロゲン化物およびこれらの混合物から選択される非プロティック溶媒の存在下に、酸ハロゲン化物で処理される請求項1に記載の方法。

(3) 前記フェノール誘導体が、アルゴンまたは窒素の雰囲気下に、酸ハロゲン化物で処理される請求項2に記載の方法。

セトニトリル、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン及びキシレンからなる群から選択される請求項7に記載の方法。

(9) 次式で示される化合物。



ここで、

XはClまたはBr;

R_1 はHまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{16}$;

R_2 は SO_3M , OSO_3M 又は $\text{N}+(\text{R}_3)_3\text{Q}^-$;

nは0又は1~4の整数;

MはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、または $\text{N}(\text{R}_3)_4^+$;

R_3 置換基は独立にHまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{16}$ のアルキル;

Qはハロゲン陰イオン

但し、 R_1 がH、nが0、 R_2 が SO_3M のとき、Mはカリウムではない。

(10) XがCl;

nが0又は1;

R_1 がH;

(4) 前記フェノール誘導体が前記溶媒に不溶であり、前記酸ハロゲン化物によるフェノール誘導体の処理が、四級アンモニウムおよび四級ホスホニウム塩からなる群から選択される0.1~10モル%の相転移触媒によって触媒される請求項2に記載の方法。

(5) M_1 がHで、前記溶媒が脂肪族もしくは芳香族炭化水素、ハロゲン化された脂肪族もしくは芳香族炭化水素、過剰の酸ハロゲン化物またはこれらの混合物である請求項4に記載の方法。

(6) 前記溶媒がジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン及びキシレンからなる群から選択される請求項2に記載の方法。

(7) 前記中間体を、非プロティック溶媒中において0~200℃の温度で、求核剤と反応させる請求項1、2または6に記載の方法。

(8) 前記溶媒がジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、ア

R_2 が SO_3M ;

MがNaまたはMg

である請求項9に記載の化合物。

(11) 4-(クロロアセチルオキシ)ベンゼンスルホン酸ナトリウム塩である請求項10に記載の化合物。

3. 発明の詳細な説明

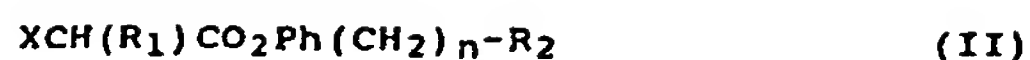
[発明の技術的背景]

本発明は、一般式(I)の広範なフェニルエステルを製造するための改良法に関する。



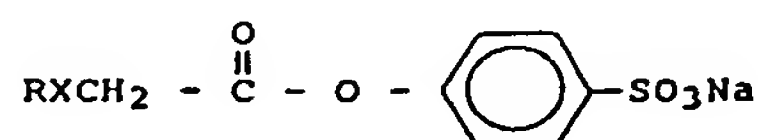
より特定のには、本発明は、一般式(I)において R_1 がHである置換酢酸フェニルエステルを製造するための改良された二段階法に関する。

また、本発明には上記方法における新規なフェニルエステル中間体(下記一般式(II)で表されるもの)の発見と、これら中間体をアミド、アミン、カルボン酸、メルカプタン及びホスフィンのアルキル化剤として用いる方法が含まれる。



「漂白活性剤(bleach activator)」の語は、この技術分野において、過酸素(peroxygen)の存在下に水中で分解し、対応する過酸漂白剤を生成するものとして理解されている。本発明の主題である式(I)のフェニルエステルは、漂白活性剤または漂白活性剤の前駆体として有用である。

米国特許第4,681,592号には、特に次式の漂白活性剤が開示されている。



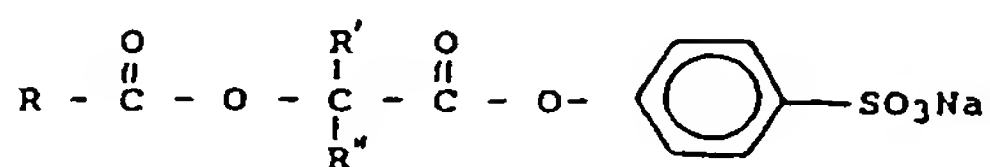
但し、Rはヒドロカルビル又はアルコキシル化ヒドロカルビル；

Xは特にSO₂, N(R')₂またはP(R')₂；

R'はHまたはアルキル

である。

ヨーロッパ特許出願第284,292号には、特に次式の過酸前駆体が開示されている。



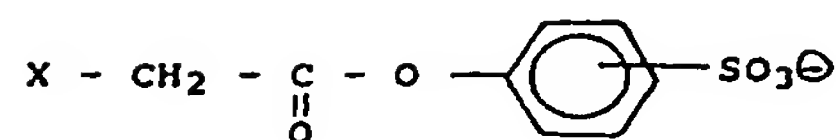
但し、RはC₁～C₂₀の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル、エトキシ化アルキル、シクロアルキル、アリール、置換アリール；

R'およびR''は独立にH、C₁～C₂₀のアルキル、アリール、C₁～C₂₀のアルキルアリール、置換アリールおよびNR₃・・；

R'''はC₁～C₃₀のアルキル

である。

本発明の主題のフェニルエステルは、通常は、当該技術分野で知られている方法を用いて、対応する置換酢酸から製造される。殆どの場合、置換酢酸は対応する酸塩化物に転換され、次いで塩基の存在下で適切な置換フェノールと反応され、またはフェノールの好ましい塩と反応される。

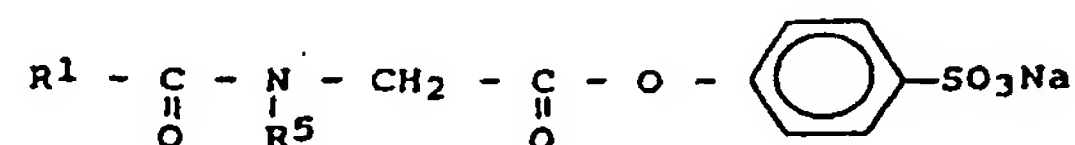


但し、Xは



R₁, R₂, R₃は特にC₁～C₃₀のアルキルである。

米国特許第4,634,551号には、特に次式の漂白活性剤が開示されている。



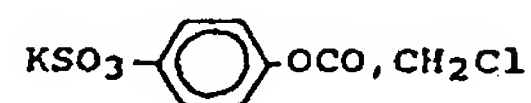
但し、R¹はアルキル基もしくはアルキレン基、アリール基もしくはアリーレン基、またはアルカリール基もしくはアルカリーレン基；

R⁵はH、アルキル基、アリール基、またはアルカリール基である。

米国特許第4,778,618号には、特に次式の漂白

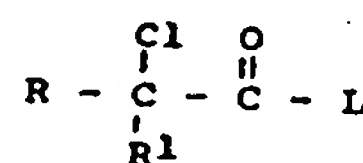
公知の方法は、式(I)のフェニルエステルを製造するために三段階以上の多段階反応を必要とする。これらは置換酢酸を経て進行する。またこれらは少なくとも一つの酸塩化物の調製を必要とする。

米国特許第3,130,165号には、漂白活性剤として低級(C₂～C₃)のα-クロロカルボン酸が開示されている。好ましいエステルの中には、次式のクロロアセチルフェノール-4-スルホン酸カリウムがある。



米国特許第3,130,165号は、この化合物の製造方法を開示していない。

米国特許第4,483,778号には、特に、次式で表される高級(C₆～C₁₆)のα-クロロカルボン酸から誘導された漂白活性剤が開示されている。



但し、R は 4～14の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基；

R' は H、CH₃、C₂H₅、または C₃H₇；

L は特にスルホン酸フェノール

である。

米国特許第3,130,165号および同第4,483,778号は、式(II)のフェニルエステルはエステルカルボニルの位置で求核剤の攻撃を受け、フェニルエステルの開裂を伴うことを強く示唆している。なお、当該技術分野において、求核剤の語は一般に電子対を有する何れの試薬をも意味するものとして理解されている。また、求核剤の反応は求核性と称される。式(II)のフェニルエステルは一定の条件下で求核剤と反応し、フェニルエステルを維持したハロゲン基Xの置換により生じる生成物を与える。

加えて、式(II)のフェニルエステルは、ハロゲン化-α-ハロアセチルから、種々の条件下で

m は 0 又は 1～4 の整数；

M は H、アルカリ金属、アルカリ土類金属、または

R₃ 置換基は独立に H または C₁～C₄のアルキル；

R₄ 置換基は独立に H または C₁～C₂₀のアルキル；

R₅ 置換基は独立に C₁～C₂₀のアルキル；

R₆ は H または C₁～C₁₀のアルキル、アリール又はアルキルアリール；

Q はハロゲン陰イオン

但し、A が CO₂(CH(R₁))CO₂)_m のとき、R₂ は SO₃M、OSO₃M または N+(R₃)₃Q⁻である。

上記式(I)で定義される化合物の範囲内において、商業的により重要なのは、

n が 0 又は 1；

m が 0 又は 1；

R が C₆～C₁₂のアルキル；

R₁ が H；

簡単かつ効果的に製造され得ることが見出された。

更に、新規化合物である4-(クロロアセチルオキシ)ベンゼンスルホン酸ナトリウム塩が、置換酢酸から誘導される漂白活性剤を製造するために特に有用な中間体であることが見出された。

〔発明の概要〕

本発明は、下記一般式(I)のフェニルエステルを製造するための改良された二段階法である。



ここで、

A は CO₂(CH(R₁))CO₂)_m, S, N(R₄)₂⁺, P(R₅)₂⁺ 又は CON(R₆)；

R は C₁～C₂₀のアルキル、アルコキシル化アルキル、シクロアルキル、アリール又はアルキルアリール；

R₁ は H または CH₃；

R₂ は SO₃M, OSO₃M, CO₂M 又は N+(R₃)₃Q⁻；

n は 0 又は 1～4 の整数；

R₃ が SO₃M；

M が Na, K または Mg；

R₄ 置換基が独立に H または C₁～C₄のアルキル；

R₅ 置換基が独立に C₁～C₄のアルキル；

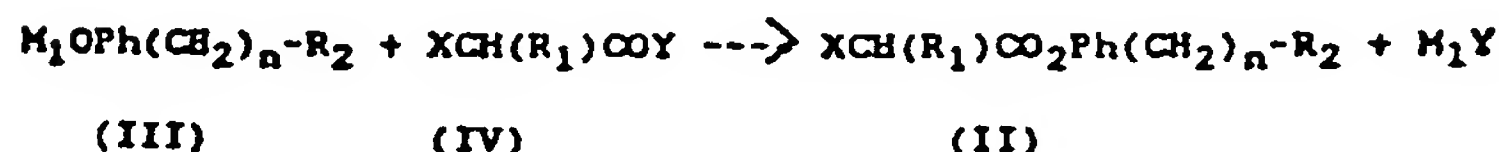
R₆ が H または C₁～C₄のアルキル、アリール又はアルキルアリール；

Q が Cl

である化合物で、これは漂白活性剤または漂白活性材の前駆体として有用な化合物である。

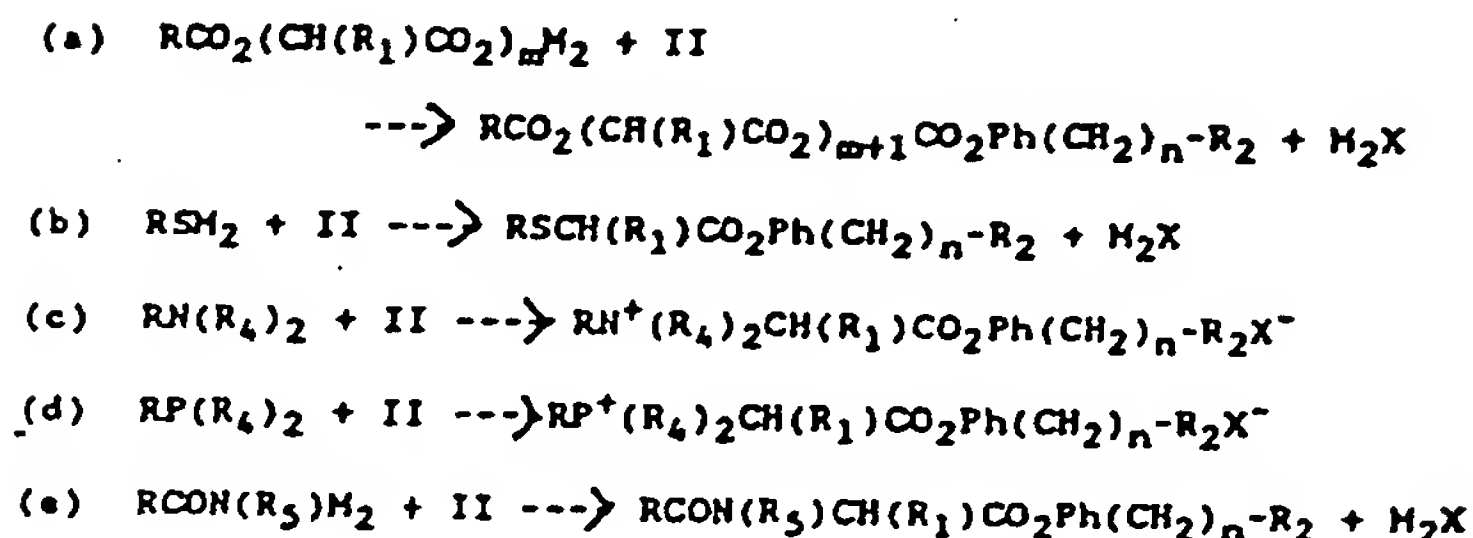
本発明の方法は、異なった二つの段階で行うことができる。第一の段階では、下記反応式1で示されるようにフェノール誘導体(III)が酸ハロゲン化物(IV)で処理され、フェニルエステル中間体(II)を生成する。

反応式 1：



第二の段階では、下記反応式 2 a ~ 2 e に示されるように、中間体 (II) が適切な求核剤と反応され、フェニルエステル (I) を生成する。

反応式 2 :



ここで、

X および Y は独立に Cl または Br ;

A, R, R₁, R₂, R₄, R₅, n,

および m は上記で定義した通り ;

M₁ および M₂ は M と同じ意味

である。

また、本発明には式 (II) で表される新規化合物の発見が含まれる。

ここで、

のは、4-(クロロアセチルオキシ)ベンゼンスルホン酸のナトリウム塩である

[発明の詳細な記述]

本発明に従えば、次式 (I) で表される広範なフェニルエステルを、現在知られている方法よりも実質的に改良された経済的な方法で製造することが可能である。



ここで、

A は $\text{CO}_2(\text{CH}(\text{R}_1)\text{CO}_2)_m$, S, $\text{N}(\text{R}_4)_2^+$, $\text{P}(\text{R}_5)_2^+$ または $\text{CON}(\text{R}_6)$;

R は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ のアルキル、アルコキシル化アルキル、シクロアルキル、アリール又はアルキルアリール ;

R₁ は H または CH₃ ;

R₂ は SO_3M , OSO_3M , CO_2M 又は $\text{N}^+(\text{R}_3)_3\text{Q}^-$;

n は 0 又は 1 ~ 4 の整数 ;

m は 0 又は 1 ~ 4 の整数 ;

M は H、アルカリ金属、アルカリ土類金属、または $\text{N}(\text{R}_3)_4^+$;

X は Cl または Br ;

R₁ は H または CH₃ ;

R₂ は SO_3M , OSO_3M 又は $\text{N}^+(\text{R}_3)_3\text{Q}^-$;

n は 0 又は 1 ~ 4 の整数 ;

M は H、アルカリ金属、アルカリ土類金属、または $\text{N}(\text{R}_3)_4^+$;

R₁ 置換基は独立に H または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ のアルキル ;

Q はハロゲン陰イオン

但し、R₁ が H、n が 0、R₂ が SO₃M のとき、M はカリウムではない。

合成の容易さの故に好ましい化合物 (II) は、

X が Cl ;

n が 0 又は 1 ;

R₁ が H ;

R₂ が SO₃M ;

M が Na または Mg

のものである。

合成が容易である点および漂白活性剤を製造する中間体としての有用性の点で、より好ましいも

R₁ 置換基は独立に H または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ のアルキル ;

R₂ 置換基は独立に H または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ のアルキル ;

R₃ 置換基は独立に $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ のアルキル ;

R₄ は H または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル、アリール又はアルキルアリール ;

Q はハロゲン陰イオン

但し、A が $\text{CO}_2(\text{CH}(\text{R}_1)\text{CO}_2)_m$ のとき、R₂ は SO_3M , OSO_3M または $\text{N}^+(\text{R}_3)_3\text{Q}^-$ である

本発明の方法に従って製造され得るフェニルエステル (I) のうち、

n が 0 又は 1 ;

m が 0 又は 1 ;

R が $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ のアルキル ;

R₁ が H ;

R₂ が SO₃M ;

M が Na, K または Mg ;

R₃ 置換基が独立に H またはメチル ;

R, 置換基が独立に C₁ ~ C₄ のアルキル;

R₂ が H または C₁ ~ C₃ のアルキル、
アリール又はアルキルアリール;

Q が C₁

である誘導体は、漂白活性剤または漂白活性剤の前駆体としての有用性の点において好ましいものである。本発明の方法は、

n が 0;

R が C₁ ~ C₃ のアルキル;

R₂ が SO₂ M で、ベンゼン環の 4-位を占めるもの;

M が Na または K;

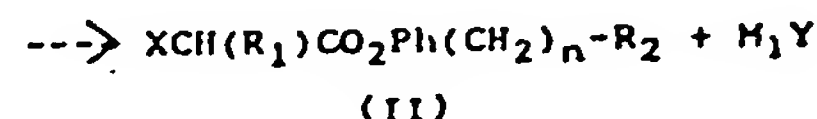
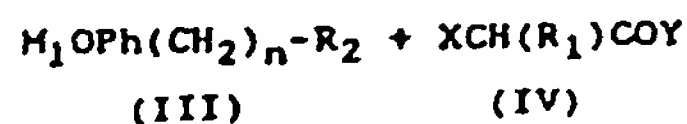
である式 (I) の漂白活性剤の製造に特に有用である。

この明細書で用いるアルカリ金属の語は、1 a 族金属であるリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムを意味する。アルカリ土類金属の語は、2 a 族金属であるベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよ

びバリウムを意味する。また、ハロゲン陰イオンの語は、フッ素陰イオン、塩素陰イオン、臭素陰イオンおよびヨウ素陰イオンを意味する。

式 (I) のフェニルエステルは、反応式 1, 2 に示された本発明の二段階法によって製造される。第一段階ではフェノール誘導体 (III) を酸ハロゲン化物 (IV) で処理することにより、式 (II) の中間体フェニルエステルを得る。第二段階では、この中間体 (II) を適切な求核剤で処理することにより、式 (I) の化合物を得る。

反応式 1:



反応式 2:



フェノール誘導体 (III) および酸ハロゲン化物 (IV) はこの技術分野において公知であり、またはこの技術分野で公知の方法の単純な変更によって製造され得る。

反応式 1 に従う反応は、有機溶媒中または溶媒の不存在下で行うことができる。好ましくは、この反応は脂肪族もしくは芳香族炭化水素、ハロゲン化された脂肪族もしくは芳香族炭化水素、シクロアルカン、ジアルキルアミド、環状ジアルキルアミド、エーテル、環状エーテル、ポリエーテル、環状ポリエーテル、アルキルニトリル、ジアルキルケトン、出発物質として用いられる酸ハロゲン化物 (IV) およびこれらの混合物から選択される非プロティック溶媒中において、約 -20 °C ~ 250 °C の温度で行われる。最適な溶媒および温度は、出発物質であるフェノール誘導体 (III) および酸ハロゲン化物 (IV) の性質に依存する。出発物質の添加順序は重要ではない。しかし、フェノール誘導体 (III) と反応溶媒との攪拌混合物に、酸ハロゲン化物 (IV) またはこれを反応溶媒中に溶解した溶液を添加すると好ましいことが多い。不可欠ではないが、式 1 の反応は、窒素またはアルゴンのような不活性ガスの雰囲気下で行うと望ましいことが多い。

フェノール誘導体 (III) が水和された物質として得られる場合は、酸ハロゲン化物 (IV) を添加する前に、この水を一部または完全に除去するのが有益である。これは真空オーブン中で乾燥することにより、または適切な溶媒の存在下で水を共沸除去することによって都合よく達成できる。従ってこのような場合には、最良の結果を得るために、酸ハロゲン化物 (IV) の添加に先立って水の共沸除去を可能とするように反応溶媒を選択しなければならない。このような溶媒の例には脂肪族もしくは芳香族の炭化水素、ケトン、シアノアルカンおよびジアルキルアミドが含まれ、その選択は当業者の知識の範囲内で十分に可能である。

式 1 の反応は、出発物質 (III) および (IV) のどのような実率的比率を用いても行うことができる。しかしながら、最良の結果は、反応物質のモル比 1 : 1 を用いたとき、または過剰の酸ハロゲン化物 (IV)、例えば 1 : 5 までの酸ハロゲン化物あるいは反応中に他の溶媒が存在しないときにはより以上の酸ハロゲン化物を用いたときに得ら

れる。

フェノール誘導体(Ⅲ)が反応媒質中に不溶である場合、反応速度は相転移触媒を添加することによって促進され得る。このような相転移触媒は C.H.Starks 及び C.Llotta によって、「相転移触媒、原理および技術」(アカデミックプレス社刊、ニューヨーク、ニューヨーク、1987年)に記載されており、その教示は参照として本明細書中に組み入れられる。

幾つかの場合、中間体(Ⅱ)は周囲温度で反応溶媒に不溶であり、純粋な形で析出する。その性質のために反応溶媒に可溶の中間体は、溶媒を蒸発することによって、或いは当該中間体の溶解度が低い溶媒を添加することによって、単離され得る。式(Ⅱ)の化合物は再結晶によって、或いは水もしくは有機溶媒またはその混合物と一緒に粉碎することによって更に精製され得る。メタノール、エタノール及びイソプロパノールのようなアルコールと水との混合物は、この目的に適している。

本発明の実施に用い得る触媒には次のものが含まれるが、これに限定されるものではない；臭化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、硫酸水素テトラメチルアンモニウム、硫酸テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、硫酸水素テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラプロピルアンモニウム、塩化テトラプロピルアンモニウム、硫酸水素テトラプロピルアンモニウム、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム、臭化メチルトリエチルアンモニウム、塩化メチルトリエチルアンモニウム、硫酸水素メチルトリエチルアンモニウム、ヨウ化メチルトリエチルアンモニウム、臭化メチルトリプロピルアンモニウム、塩化メチルトリプロピルアンモニウム、硫酸水素メチルトリプロピルアンモニウム、ヨウ化メチルトリプロピルアンモニウム、臭化メチルトリブチルアンモニウム、塩化メチルトリブチルアンモニウム、

M₁ が H で、R₂ が SO₂、M、OSO₂、M または CO₂、M であるとき、式1の反応は、脂肪族もしくは芳香族炭化水素、ハロゲン化された脂肪族もしくは芳香族炭化水素、ジアルキルアミド、環状ジアルキルアミド、およびこれらの混合物のような非プロティック溶媒中において最も都合よく行われる。好ましい反応温度は20℃～200℃である。アミド溶媒を用いるときには100℃未満の温度が好ましく、また炭化水素溶媒を用いるときには100℃を越える温度が好ましい。反応を十分な圧力下で行ない、沸点を好ましい領域にまで上昇させることによって、低沸点炭化水素溶媒を用いることができる。フェノール(Ⅲ)が反応溶媒中に不溶な場合には、先に述べたように、相転移触媒を添加することによって反応を触媒すればよい。この目的には、四級アンモニウム及び四級ホスホニウム塩が特に有用である。この触媒はどのような量で用いてもよいが、より実際的には、式(Ⅲ)のフェノール誘導体に対して0.1～10モル%、より好ましくは0.5～5モル%使用する。

ウム、硫酸水素メチルトリブチルアンモニウム、ヨウ化メチルトリブチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム、リン酸二水素テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、臭化メチルトリオクチルアンモニウム、塩化メチルトリオクチルアンモニウム、ヨウ化メチルトリオクチルアンモニウム、臭化オクタデシルトリメチルアンモニウム、アリコート 336(Allquat[®] 336)、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、臭化ベンジルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、臭化ベンジルトリエチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム、臭化ベンジルトリブチルアンモニウム、塩化ベンジルトリブチルアンモニウム、臭化テトラブチルホスホニウム、塩化テトラブチルホスホニウム、臭化ヘキサデシルトリブチルホスホニウム、臭化テトラフェニルホスホニウム、塩化テトラフェニルホスホニウム、

臭化メチルトリフェニルホスホニウム、ヨウ化メチルトリフェニルホスホニウム。

M₁ が H 以外であるとき、式 1 の反応は、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、トルエン、キシレン又はグライムのような不活性な非プロティック溶媒中で行われる。M₁ が H 以外である式 (Ⅲ) の化合物は、M₁ が H である式 (Ⅲ) の化合物を通切な塩基、即ち対応する水酸化金属、炭酸金属、炭酸水素金属、水素化金属、金属アルコキシドまたはアミンで処理することにより製造され得る。M₁ が H 以外である中間体 (Ⅲ) は、異なった反応段階で生成させて使用前に単離してもよく、或いは塩基を反応溶媒の存在下でフェノール誘導体 (Ⅲ) および酸ハロゲン化物 (Ⅳ) と混合することによって使用すべきその場所で生成させてもよい。試薬を添加する最適の順序は場合によって変わる。しかし、反応溶媒およびフェノール誘導体 (Ⅲ) の混合物中に塩基を添加し、次いでこの得られた混合

間体 (Ⅱ) および反応溶媒を混合し、次いで求核剤を添加すると好都合であることが多い。不可欠ではないが、窒素またはアルゴンのような不活性ガス雰囲気下で反応をおこなうと有利であることが多い。

式 2 の反応は、化合物 (Ⅱ) および求核剤のどのような実際の比率を用いてもよい。殆どの場合、反応物のモル比 1 : 1 は満足すべきものであり、或いは 10% まで過剰の求核剤を用いてもよい。

出発材料の何れか一方または両方が反応媒質中に不溶の場合は、式 1 の反応について先に述べた相転移触媒の添加によって、反応は促進され得る。どのような量の触媒を用いてもよいが、式 (Ⅱ) の中間体に対して、0.5 ~ 100 モル%を使用するのがより実務的である。

幾つかの場合、生成物のエステル (Ⅰ) は周囲温度において反応媒質中に不溶であり、純粋な形で析出する。反応溶媒に可溶であるエステル (Ⅰ) は、溶媒を蒸発することによって、或いは当該エ

物中に酸ハロゲン化物 (Ⅳ) を添加することによって、良好な結果を得ることができる。

式 2 の反応は、単一の非プロティック有機溶媒または非プロティック有機溶媒混合物中において、-20℃ ~ 200℃ の温度で最も良好に行われる。好ましい温度は 0℃ ~ 150℃ で、最も好ましい温度は 20℃ ~ 100℃ である。最適の溶媒及び温度は、出発物質に含まれるエステル中間体および求核剤の性質に依存する。典型的な溶媒には、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、およびこれらの混合物が含まれる。幾つかの場合には、溶媒の不存在下で反応を行うのがより好都合である。ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド及び 1-メチル-2-ピロリジノンのような極性の非プロティック溶媒が好ましく、アミド溶媒が最も好ましい。試薬を添加する最適の順序は場合によって変わるが、まず中

ステル (Ⅰ) の溶解度が低い溶媒を添加して反応媒質から沈殿させることによって単離され得る。アセトニトリル、テトラヒドロフラン、アセトン、脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素のような溶媒は、この目的に特に有用である。エステル (Ⅰ) は再結晶によって、或いは水もしくは有機溶媒またはその混合物と一緒に粉砕することによって更に精製され得る。メタノール、エタノール及びイソプロパノールのようなアルコールと水との混合物は、この目的に適している。

カルボン酸、メルカプタン及びアミンの塩は、対応するカルボン酸、メルカプタン又はアミドを通切な塩基、即ち対応する水酸化金属、炭酸金属、炭酸水素金属、水素化金属、金属アルコキシドまたはアミンで処理することにより製造され得る。これらの塩は、異なった反応段階で生成させて使用前に単離してもよく、或いは反応溶媒の存在下で塩基と、カルボン酸、メルカプタン又はアミドと、フェニルエステル (Ⅱ) とを混合することによって使用すべきその場所で生成させてもよい。

試薬を添加する最適の順序は場合によって変わる。しかし、反応溶媒中に塩基およびフェニルエステル(Ⅱ)が含まれる混合物に対して、酸、メルカプタン又はアミドを添加することによって、良好な結果を得ることができる。

MがHである式(Ⅰ)および式(Ⅱ)の化合物が、適切な塩基で処理することによって対応する塩に転化され得ることは、当業者に理解され得るであろう。また、当業者は、二または三の置換基M、M₁及びM₂がH以外であるときに、単一の反対イオンを含む生成物が得られるように、同じ反対イオンを有する塩を用いるのが有利であることを理解し得るであろう。

また、AがSである式(Ⅰ)の化合物が、当該技術分野で公知の方法を用いて対応するスルホキシドおよびスルホンに転化され得ることを当業者は理解し得るであろう。

本発明の更なる態様において、二段階プロセスは単一の反応器中で行われ得る。これは、夫々の段階の間で溶媒を取り替えることによって、また

は両方の段階に適した溶媒を選択することによって達成することができる。

実施例 1

4-(クロロアセチルオキシ)ベンゼンスルホン酸・ナトリウム塩の製造

69.6 g (0.30モル)の4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸・ナトリウム塩二水和物と800mLの混合キシレンとのスラリーを加熱して4時間還流し、ディーン-スタルクのトラップ(Dean-Stark trap)を用いて合計100mLのキシレン及び水を共沸除去した。この混合物を60℃に冷却した後、2.04g (0.008モル)の塩化テトラ-n-ブチルホスホニウムを添加し、続いて26.8mL (0.33モル)のクロロアセチルクロライドを添加した。混合物を加熱して6時間還流し、次いで室温に冷却した。白色固体の生成物を濾過により回収し、100mLのトルエンで洗浄し、減圧下に50~60℃で乾燥することにより81.1gの生成物が得られた。¹H-NMR (DMSO-d₆, 300MHz)によって、4-(クロロアセチルオキシ)ベンゼンスルホン酸・ナトリウム塩

と、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸・ナトリウム塩との50:1の混合物であることが示された。

δ: 4.71 (s, 2H, CO₂CH₂Cl)

7.14 (d, 2H, J=8.8Hz)

7.68 (d, 2H, J=8.8Hz)

実施例 2

4-(ノナノイルオキシアセチルオキシ)ベンゼンスルホン酸・ナトリウム塩の製造

9.0g (0.05モル)のノナン酸・ナトリウム塩と100mLのジメチルホルムアミドとのスラリーを機械的に攪拌しながら、35~40℃で3時間、次いで50℃で3時間加熱した。混合物を冷却し、更に16時間だけ攪拌を継続した。次いで、減圧下に溶媒を除去した。イソプロパノール:水=2:1の溶媒から残渣を再結晶することにより、オフホワイトのフレーク 13.3gを得た。この生成物の¹H-NMR (DMSO-d₆, 300MHz)は次の通りである。

δ: 0.85 (t, 3H)

1.25 (多重線, 10H)

1.58 (5重線, 2H)

2.43 (t, 2H)

4.95 (s, 2H, CO₂CH₂CO₂)

7.10 (d, 2H)

7.67 (d, 2H)

実施例 3

4-(ノナノイルオキシアセチルオキシ)ベンゼンスルホン酸・ナトリウム塩の1ポット製造

275g (1.26モル)の4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸・二ナトリウム塩を1.2Lのジメチルホルムアミド中で機械的に攪拌した懸濁液に対して、146.6g (1.3モル)の塩化クロロアセチルを15分に亘って滴下することにより添加した。添加の間、混合物を87℃に加温した。得られた混合物を更に2時間攪拌し、その間は温度を35℃に下げた。次いで、238g (1.3モル)のノナン酸ナトリウムを添加し、混合物を50℃で6時間加熱した。続いて、この混合物を16時間冷蔵し、濾過により固体を分離した。イソプロパノール:水=7:3の溶媒を用いて濾別されたケーキを再結晶し、127gの生成

物を得た。¹H-NMR(DMSO-d₆, 300MHz)によって、この物質は4-(ノナノイルオキシアセチルオキシ)ベンゼンスルホン酸・ナトリウム塩と、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸・ナトリウム塩との11:1の混合物であることが示された。ジメチルホルムアミド濾液を減圧下に濃縮し、残渣をイソプロパノール:水=7:3の溶媒を用いて再結晶することにより、更に115gの生成物が得られた。¹H-NMR(DMSO-d₆, 300MHz)によって、この物質は4-(ノナノイルオキシアセチルオキシ)ベンゼンスルホン酸・ナトリウム塩と、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸・ナトリウム塩とのモル比11:1の混合物であることが示された。

実施例4

4-(ノナノイルオキシアセチルオキシアセチルオキシ)ベンゼンスルホン酸・ナトリウム塩の製造

21.6 g(0.10モル)のノナノイルオキシ酢酸と、24.8 g(0.091モル)の4-(クロロアセチルオキシ)ベンゼンスルホン酸・ナトリウム塩と、

4-(ジメチルオクチルアミノアセトキシ)ベンゼンスルホン酸の製造

54.5 g(0.2モル)の4-(クロロアセチルオキシ)ベンゼンスルホン酸・ナトリウム塩を、250mLのジメチルアセトアミド中で攪拌したスラリーに対して、31.5 g(0.2モル)のジメチルオクチルアミンを15分に亘って滴下することにより添加した。更に3時間攪拌した後は、フラスコの内容物は固体の塊になった。これを200mLのアセトンでスラリーとし、濾過し、250mLのアセトンによる洗浄を2回行い、減圧下に50℃～60℃で乾燥することによって、74gの生成物が得られた。¹H-NMR(DMSO-d₆)は次の通りである。

δ: 0.9 (t, 3H)
1.24 (m, 10H)
1.6 (m, 2H)
3.3 (s, 6H)
3.5 (m, 2H)
4.95 (s, 2H)
7.1 (d, 2H)

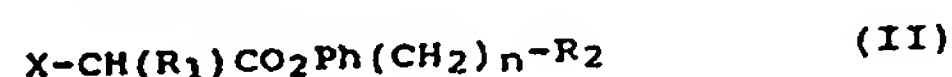
10.6 g(0.10モル)の粉末状炭酸ナトリウムと、500mLのジメチルアセトアミドとからなる攪拌されたスラリーを、55℃で6時間加熱した。次に、反応混合物を熱いまま濾過し、濾別された固体を150mLの熱ジメチルアセトアミド(55℃)で洗浄した。濾液を650mLのアセトニトリルで希釈し、得られた0℃で40時間冷却した。沈殿した生成物を回収し、アセトニトリルで洗浄し、50℃～60℃で減圧下に乾燥することにより、17.17gの生成物が得られた。¹H-NMR(DMSO-d₆, 300MHz)は次の通りである。

δ: 0.85 (t, 3H)
1.25 (m, 10H)
1.55 (5重線, 2H)
2.40 (t, 2H)
4.83 (s, 2H)
5.05 (s, 2H)
7.10 (d, 2H)
7.67 (d, 2H)

実施例5

7.7 (d, 2H)

本発明はまた、上記で説明した方法の一つの段階で得られる次式(II)の新規中間体物質をも包含するものである。



ここで、

XはClまたはBr;

R₁はHまたはCH₃;

R₂はSO₃M, OSO₃M 又は N+(R₃)₃Q⁻;

nは0又は1～4の整数;

MはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、または

R₃置換基は独立にHまたはC₁～C₆のアルキル;

Qはハロゲン陰イオン

但し、R₁がH、nが0、R₂がSO₃Mのとき、Mはカリウムではない。

上記中間体(II)の中で好ましいのは、

XがCl;

n が 0 又は 1 ;

R_1 が H ;

R_2 が SO₂ M ;

M が Na または Mg

のものである。

上記中間体 (II) の中で最も好ましいものは、4-(クロロアセチルオキシ)ベンゼンスルホン酸・ナトリウム塩である。

当業者は、本発明の方法が式 (I) で定義される化合物の製造に限定されるものでないことを理解するであろう。意図される等価物は、 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 および R_6 が独立に、任意に置換されたアルキル、シクロアルキル、アリアルまたはアルコキシアリアルの場合 (これら置換基は本発明の方法を妨げる官能基を全くもっていないことを条件とする) である。

式 (I) で定義される化合物は、漂白活性剤として有用である。即ち、これらは他の成分と共に漂白剤組成物として処方され得る。このような漂白剤組成物は、広範な選択温度に亘って織物の効

率的な漂白を与えるように処方される。本発明の方法に従って製造され得るこのタイプの漂白活性剤は、漂白前駆体またはランドリー洗浄性添加剤とも称される。そして、このような添加剤を含有する漂白剤組成物は、上記で引用され、本明細書中に参照として組み入れられている特許に記載されているような方法で製造され得る。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
C 07 C 303/32		8217-4H
305/18		8217-4H
305/24		8217-4H
309/24		8217-4H
309/42		8217-4H
319/14		8217-4H
323/52		8217-4H
C 07 F 9/54		8619-4H
// B 01 J 31/02	X	6939-4G
	1 0 2 X	6939-4G
C 07 B 61/00	3 0 0	

⑦②発明者 ジョージ・カール・ソ
ニクセン アメリカ合衆国、デラウェア州 19809、ウイルミント
ン、リンゼイ・ロード 614

⑦②発明者 ビナヤカム・スプラマ
ニヤム アメリカ合衆国、ペンシルバニア州 19061、ブースウイ
ン、マリアン・ドライブ 3676